UNIVERSITE DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE SCOLAIRE 1939-1940 N° 241

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SATRIKO AZA MARATRA

(Siegesbeckia Orientalis Lin. D. C.)

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 23 Février 1940
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

BOCHRA FARAG KHALIL
Pharmacien

JURY

R. SARTORY, Président
Pharmacien Capitaine

A. SARTORY
Pharmacien Lieutenant-Colonel
P. CORDIER
Pharmacien Capitaine
AUX ARMÉES
} *Juges*

C. LAPP, Président suppléant
Doyen Délégué

Madame LALLEMAND
Monsieur le Dr FOURNIER
} *Juges suppléants*

IMPRIMERIE GÉNERALE
J. DE BUSSAC
2, Cours Sablon,
Clermont-Ferrand

UNIVERSITE DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE SCOLAIRE 1939-1940 N° 241

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SATRIKO AZA MARATRA

(Siegesbeckia Orientalis Lin. D. C.)

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 23 Février 1940
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

BOCHRA FARAG KHALIL
Pharmacien

JURY

R. SARTORY, Président
Pharmacien Capitaine

A. SARTORY
Pharmacien Lieutenant-Colonel
P. CORDIER
Pharmacien Capitaine
AUX ARMÉES
} *Juges*

C. LAPP, Président suppléant
Doyen Délégué

Madame LALLEMAND
Monsieur le Dr FOURNIER
} *Juges suppléants*

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, *Doyen*, C. ❋, I. ❦, C. ❀
VOLMAR, *Assesseur*, I. ❦
N..., *Secrétaire*

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ❋, I. ❦, ❀

PROFESSEURS

MM.	A. SARTORY, C. ❋, I. ❦, C. ❀	Bactériologie
	LAVIALLE, ❋, I. ❦, ❀	Botanique
	VOLMAR, I. ❦	Chimie organique
	GUILLAUME, ❋, ⚚, I. ❦, ❀ ...	Pharmacie galénique
	LAPP, I. ❦	Chimie analytique
	CORDIER, ❦	Pharmacie chimique
	R. SARTORY, ❦, ❀	Matière médicale

MAITRE DE CONFERENCE

M. DUQUENOIS ... ... Toxicologie

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ❋, I. ❦, ❀

COURS COMPLEMENTAIRES

MM.	A. SARTORY	Hygiène
	LAVIALLE	Hydrologie
	VOLMAR	Chimie minérale
	GUILLAUME	Zoologie
	LAPP	Physique
	EISENMANN	Législation et Déontologie
	CORDIER	Chimie biologique
	R. SARTORY...	Cryptogamie

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.	COLLARD, ⚚, I. ❦, ...	Chimie pharmaceutique
	Me LALLEMAND, ❦	Chimie et Physique
	MEYER, ❦	Bactériologie et Parasitologie
	JÆGER	Histoire naturelle

A MON MAITRE ET PRESIDENT DE THESE :

MONSIEUR LE PROFESSEUR R. SARTORY,

PROFESSEUR DE MATIÈRE MÉDICALE
A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG

Mes sentiments de profonde gratitude pour l'aide précieuse qu'il m'a si aimablement apportée dans le choix et les directives de ce travail.

A MES JUGES :

MONSIEUR LE PROFESSEUR A. SARTORY,

DOYEN DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG
COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR

MONSIEUR LE PROFESSEUR P. CORDIER,

PROFESSEUR DE CHIMIE BIOLOGIQUE

Hommage de respectueuse et profonde gratitude.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR C. LAPP

DOYEN DÉLÉGUÉ DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG
REPLIÉE A CLERMONT-FERRAND

A MES JUGES :

MADAME S. LALLEMAND

CHEF DE TRAVAUX
AGRÉGÉE ÈS SCIENCES NATURELLES

MONSIEUR LE Dr FOURNIER

PROFESSEUR A L'ÉCOLE DE MÉDECINE
ET DE PHARMACIE DE CLERMONT-FERRAND

Ont bien voulu suppléer, pour la soutenance de ma thèse, mes professeurs mobilisés aux Armées ; ils trouveront ici l'expression de ma sincère gratitude.

A MES CHERS PARENTS

Auxquels je dois tout, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde admiration, de mon estime et de mon tendre amour filial.

A MON FRERE ET A MES SŒURS

En témoignage de vive affection

A MA FEMME

En témoignage de ma profonde affection.

A CEUX QUI ME SONT CHERS

En gage de ma reconnaissance et de mes souvenirs sincères.

Introduction

Le sujet de notre travail nous a été inspiré au début de 1938 par Monsieur le Professeur René SARTORY, dans le service duquel nous avons poursuivi, pendant près de deux ans, nos recherches.

Il nous a été donné, pendant cette période, de nous familiariser avec des méthodes délicates et des techniques spéciales et nous avons largement fait appel à la compétence de Messieurs WEIL et LEDOUX, assistants, auprès desquels nous trouvâmes toujours l'accueil le plus sympathique.

A vrai dire, ce travail fait suite aux études chimiques entreprises dans le Laboratoire de Matière Médicale de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg par Mlle BAZET (2), Messieurs SIDHOM (37) et IKLADIOUS (24).

La première partie de cette étude a été accomplie dans le calme de la Paix auquel succédèrent bientôt les chaudes alertes de 1938 et du printemps 1939.

Au moment de la mobilisation générale de septembre dernier, nous avions à peu près terminé notre expérimentation, mais il nous restait quelques points de détail à élucider. Notre Maître ainsi que la plupart du personnel de la Faculté ayant rejoint son poste militaire de mobilisation dès le premier jour, nous avons essayé de parachever ce travail, mais, à notre grand désappointement, on donna l'ordre d'évacuer notre chère ville de Strasbourg ; les locaux de la Faculté furent clos par l'autorité militaire et nous même dûmes quitter la capitale de l'Alsace et nous réfugier dans un petit village de Dordogne.

Ce fut pour nous l'occasion de vivre quelque temps dans une campagne française ; nous en avons été profondément heureux, et sans l'état de guerre, nous eussions pleinement apprécié cette contrainte.

Là, nous avons groupé nos résultats, rédigé notre travail et, malheureusement, loin des bibliothèques et des laboratoires, parachevé notre thèse. Toutefois, certains détails n'ont pu être élucidés étant donné les circonstances ; nous nous en excusons et nous promettons, dès que cela nous sera possible, de combler ces lacunes.

Avant d'aborder l'exposé de ce travail, nous adressons à notre cher Maître, Monsieur le Professeur R. SARTORY, l'expression de toute notre gratitude pour l'accueil chaleureux qu'il nous a réservé dans son laboratoire ; il a su diriger notre travail avec sa bienveillance et sa sollicitude coutumières.

En reconnaissance de tout ce qu'il a fait pour nous, nous lui disons de grand cœur merci et le prions de croire à notre affectueux attachement et à l'expression de notre dévouement le plus complet.

Nous tenons aussi à exprimer notre vive reconnaissance à Monsieur le Doyen A. SARTORY et à Monsieur le Professeur P. CORDIER qui ont bien voulu s'intéresser à notre modeste étude et qui nous ont fait l'honneur de vouloir bien siéger dans notre jury de thèse.

Nous adressons à Monsieur le Professeur LAPP, Doyen délégué de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg, l'expression de notre vive et respectueuse reconnaissance pour avoir bien voulu accepter d'être président suppléant de notre thèse.

Nos sentiments de profonde reconnaissance s'adressent à Monsieur le Professeur FOURNIER et à Madame LALLEMAND, qui ont bien voulu faire partie de notre jury de thèse.

Nous devons aussi de vifs remerciements à Monsieur E. WEIL, Docteur en Pharmacie, Assistant de Matière médicale pour l'enseignement précieux et les conseils éclairés qu'il nous a dispensés durant toute notre scolarité.

Au moment de quitter cette chère Faculté, nous nous faisons un devoir d'exprimer nos sentiments de vive gratitude à tous nos Professeurs pour l'enseignement dont ils ont su nous faire profiter.

Plan du Travail

CHAPITRE I : Historique.

CHAPITRE II : Essais préliminaires ; recherche des ferments et étude des matières minérales.

CHAPITRE III : Alcaloïdes et glucosides.

CHAPITRE IV : Glucides.

CHAPITRE V : Protides.

CHAPITRE VI : Acides organiques.

CHAPITRE VII : Tanins.

CHAPITRE VIII : Lipides.

Conclusions générales.

CHAPITRE I

Historique

C'est dans un travail du Dr Clément DARUTY DE GRANDPRÉ, relatif à la Matière médicale de l'*Ile Maurice*, que nous avons trouvé les renseignements les plus abondants sur le *Siegesbeckia orientalis Lin. D.C.*

La plante est encore appelée *Herbe de Flacq*, « *Herbe grasse* », « *Guérit-vite* », « *Herbe divine* » ; il s'agit d'un végétal herbacé, annuel, appartenant à la Famille des *Composées* et à la tribu des *Astéroidées*.

Elle fut étudiée par LINNÉ qui la place à la tête du genre particulier des *Siegesbeckiées*, comprenant plusieurs espèces parmi lesquelles il convient de citer *Siegesbeckia abyssinica O.L.H.*

Siegesbeckia orientalis semble originaire de l'*Abyssinie* malgré les assertions d'un certain nombre de botanistes tendant à la faire provenir de l'*Inde*. Le Dr DARUTY fait remarquer, d'ailleurs, que l'on n'en trouve aucune trace dans les écrits botaniques de l'*Inde* ou dans la matière médicale de ce pays. Les traités des anciens médecins sanscrits et indous ne font aucune mention de ce végétal. Toutefois, d'après LIST, John GRAHAM relate que le *Siegesbeckia orientalis* est assez commun dans le « *Pays du Midi* » ou *Dekkan* : cette région comprend la masse péninsulaire, qui se rattache au corps de l'*Asie*, du golfe de *Cambaye* au nord de l'*Orissa*.

La plante fut dédiée à un médecin allemand, considéré comme un grand savant, le Dr SIEGESBECK.

Son aire de dispersion semble assez vaste puisqu'on la trouve en *Perse*, en allant vers l'est au *Japon* et de là au sud de l'*Australie* ; elle croît à *Madagascar*, aux îles *Comores*, *Seychelles*, *Rodrigues* ; on la rencontre en *Afrique* sur les bords du *Nil*, à l'île de *Dalak*, dans la *Mer Rouge*.

Elle a été fort bien acclimatée à *Maurice* où elle pousse sur les bords de la mer ; on la considère le plus souvent dans ce pays comme une mauvaise herbe, car elle vient toujours très serrée et étouffe presque complètement certaines plantations. Son apparition coïncide avec les premières pluies ; elle grandit avec une extrême rapidité, fleurit à diverses époques ; on n'a jamais pu l'employer comme fourrage, quoique les oiseaux soient très friands de ses graines oléagineuses.

LINNÉ rapporte l'utilisation du *Siegesbeckia orientalis* contre le bégaiement des enfants ; DE CANDOLLE en fait mention dans ses *Essais*. SOUBEYRAN, dans son *Traité de Pharmacie*, le considère comme sialagogue, tonique, stimulant et apéritif.

Selon DARUTY, « MÉRAT et DE LENS rapportent qu'un jour, M. LUIS BOUTON, secrétaire de la Société royale des arts et des sciences de *Maurice*, auteur d'un travail très intéressant sur les plantes de l'*Ile Maurice*, envoya les échantillons de cette plante à Monsieur le Vicomte DE CASSINI ; celui-ci les présenta à M. MÉRAT en lui disant qu'à *Maurice* la plante était réputée contre la syphilis, propriété que M. BOUTON révoquait en doute ».

Il semble bien que ce soit VINSON qui ait donné la monographie la plus complète que l'on possède sur le *Siegesbeckia oreintalis*. Son introduction à *Maurice* a eu pour conséquence son développement, particulièrement au quartier de *Flacq* : d'où le nom créole d' « *Herbe de Flacq* ». Les feuilles sont poisseuses au toucher ; les fleurs contiennent un suc gommo-résineux. On l'appelle aussi « *Herbe grasse* ». A l'*Ile Bourbon* elle est désignée sous le terme de « *Colle-colle* » ou « *Guérit-vite* » ou « *Herbe*

divine ». Toutes ces désignations prouvent sa popularité et les vertus qu'on lui attribue.

Au point de vue botanique, le *Siegesbeckia orientalis Lin.* est synonyme de *Siegesbeckia triangularis Cav.* et de *Siegesbeckia brachiata.*

Sous ces dénominations on entend une plante herbacée annuelle, appartenant à la Famille des *Composées*, à la tribu des *Astériodées* (*Syngénésie*, polygamie superflue). La hauteur du végétal est variable ; dans la plupart des cas, elle atteint 40 à 50 cm. Cependant, dans les terrains bien engraissés et favorables, elle peut monter jusqu'à 1 mètre. La tige est ronde, légèrement velue, verte et, en quelques places, rougeâtre avec des branches bi- ou tri-chotomes ; les racines sont pivotantes.

Les feuilles sont opposées, assez éloignées les unes des autres ; leur contour général affecte une forme triangulaire ; elles se terminent vers leur base par un rétrécissement graduel en un long manche qui se manifeste tout le long du pétiole ; très légèrement pétiolées, elles offrent une direction réfléchie, recourbée de façon à porter le sommet en bas ; leur surface se montre crispée, veloutée, recouverte d'un fin duvet. La substance est membranacée. La feuille est dentelée irrégulièrement sur les bords ; leur longueur varie de 8 à 16 cm. et leur largeur de 5 à 7 cm. La nervure médiane est colorée en rose ou en rouge.

Fleurs composées réunies par seize en capitule écailleux qui occupe l'extrémité d'un pédoncule sans renflement aucun, frêle et glandulifère. Les pédicelles sont de longueur inégale et prennent naissance à des hauteurs différentes sur le pédoncule commun, formant ainsi un corymbe terminal espacé ; la totalité des fleurs est fertile ; celles situées au centre forment les fleurons ; elles sont au nombre de huit, présentent une corolle tubuleuse, très petite, terminée par cinq dents ordinairement égales.

Les fleurs situées au pourtour, sur la circonférence sont également au nombre de huit et forment des demi-fleurons à corolle de teinte jaune clair, imparfaitement ligulée. Il faut noter ici

que chaque fleuron ou demi-fleuron est accompagné d'une bractée.

L'involucre est simple, formé de cinq bractées externes ou folioles très longues obtusangulées, claviformes, linéaires ; chacune est abondamment recouverte de poils glanduleux sécrétant une substance visqueuse formant sur la peau un véritable verni. Les bractées internes se montrent oblancéolées, beaucoup plus courtes que les externes, aussi longues que les akènes.

La fleur possède cinq étamines à filets libres, soudées à la corolle ; les anthères sont également soudées ensemble et forment une sorte de tube qui est traversé par le style.

Le style est plat, court, se divise en deux branches stigmatiques.

Les ovaires infères s'attachent au receptacle commun mais restent libres.

Le fruit est un akène à petite graine noirâtre, long de 4 mm. et demi environ, de forme triangulaire, d'aspect bouffi, recourbée du côté externe, nue ou découverte vers le centre du capitule, mais toujours recouverte d'une bractée glanduleuse à l'extérieur, blanchâtre intérieurement, oléagineuse. Aucune aigrette n'est visible.

En Matière médicale, on utilise généralement les feuilles de *Siegesbeckia orientalis*, parfois les boutons floraux avec leurs bractées glandulifères. Rappelons ici que ces feuilles sont poisseuses et que les fleurs renferment une sorte de suc gommo-résineux ; l'odeur de ces organes est assez caractéristique, aromatique ; la saveur se montre amère mais pas très désagréable.

Le Dr DARUTY conseille de récolter la plante lorsqu'elle se trouve en pleine période de végétation ; on la fait ensuite sécher dans un lieu ombragé et bien aéré, en ayant soin de remuer de temps en temps afin de permettre la dessication convenable de toutes les parties. Par dessication le poids diminue des trois quarts. Les feuilles bien sèches devront être disposées dans des caisses bien closes que l'on mettra dans un lieu parfaitement sec.

Certains auteurs ayant observé que le *Siegesbeckia* fournit moins d'extrait pendant la période de la floraison, ils conseillent la récolte du produit avant l'apparition des fleurs.

Le suc de la plante, d'une couleur vert foncé est utilisé pour soigner avec succès, dit-on, les ulcères sordides et atoniques et cicatriser certaines plaies. Par dessication sur la plaie, il abandonne une sorte de vernis protecteur semblable à celui qui proviendrait d'une solution de gomme ou encore de collodion. Par son imperméabilité cette couche isole la lésion de l'action de l'air, fait qui présente la plus grande importance dans certains cas.

Les échantillons que nous avons étudiés nous ont été fournis gracieusement sur l'intervention de M. le Gouverneur Général CAYLA, alors haut représentant de la *France* à *Madagascar* ; nous nous permettons ici de l'assurer de nos remerciements et de notre gratitude ainsi que de notre absolu dévouement.

La plante a été récoltée par l'écrivain-interprète ANDRIAMISEZA qui a bien voulu nous donner les quelques détails suivants sur son existence et son utilisation dans la colonie.

Le *Siegesbeckia orientalis* est connu par les Malgaches sous le nom de « *Satriko Aza Marartra* » ; le végétal pousse dans la plupart des terrains humides avoisinant lez rizières et se rencontre partout, surtout dans les vallées.

Les *Malgaches* emploient le « *Satriko Aza Maratra* » comme cicatrisant et aussi pour empêcher l'écoulement du sang des blessures. A *Madagascar*, il n'a jamais été utilisé contre les dermatoses, ni contre les bubons.

Le mode d'emploi peut être fixé de la façon suivante. On pile la plante dans un mortier ; on applique le produit de cette opération sur la blessure ; le sang cesse immédiatement de couler et la plaie se cicatrise très rapidement.

Lorsque les indigènes sont blessés en cours de route ou pendant leur travail, n'ayant pas à leur disposition le moindre mortier, ils se contentent de mâcher la plante et de l'appliquer ensuite sur la blessure.

Enfin, signalons ici que, suivant REUTTER, les Chinois emploient le *Siegesbeckia orientalis* comme diurétique et dépuratif du sang, car la plante renferme de la *Darutine*, principe amer glucosidique cristallisé.

CHAPITRE II

Essais préliminaires

Recherche des ferments

Etude des matières minérales

ESSAIS PRELIMINAIRES

Quinze grammes de feuilles desséchées et pulvérisées ont été soumis pendant 24 heures à la macération à + 37° dans 100 gr. d'eau distillée.

On filtre et on recueille le filtrat ; celui-ci présente une couleur brun foncé, une odeur aromatique agréable, une saveur amère et astringente. Les diverses réactions successives nous permettent de faire les constatations suivantes :

1° Faible acidité au tournesol.

2° Mousse abondante par agitation du liquide.

3° Pas de précipité par ébullition.

4° Le perchlorure de fer donne à la solution une coloration verte ou plutôt d'un vert pâle et il se forme un précipité noir verdâtre.

5° La liqueur de FEHLING est réduite.

6° Par addition d'acétate neutre de Plomb on obtient un précipité blanc verdâtre et une décoloration de la solution. Celle-ci ne précipite plus par le Sous-acétate.

7° Le sous-acétate de plomb (acétate basique de Plomb) donne un précipité blanc verdâtre avec une décoloration de la solution.

8° Le liquide de macération acidulé légèrement par l'acide sulfurique dilué et traité au moyen du réactif de BOUCHARDAT donne un louche ; rien ne se produit au moyen du réactif de BERTRAND.

9° Il se forme un précipité volumineux par addition de réactif de MILLON.

10° L'acide picrique ne donne aucun précipité.

11° Pas de précipité avec l'eau iodée.

12° Au moyen d'alcool à 95°, il se forme un précipité brun rougeâtre.

En résumé, nous pouvons conclure à la présence, dans l'extrait aqueux de la drogue, d'acides organiques libres, de tanins (ou de dérivés tanniques), de matières albuminoides, substances gommeuses ou mucilagineuses, de matières réductrices (probablement des sucres) et peut-être d'alcaloides et de saponines.

RECHERCHES DES DIFFERENTS FERMENTS

1° Caractérisation de l'émulsine :

Quatre grammes de feuilles sèches pulvérisées sont mis en contact avec 25 cc. d'eau contenant 20 centigr. d'Amygdaline. Cette macération est maintenue à l'étuve à + 37° pendant six heures. Nous avions, au préalable, suspendu au bouchon un papier picro-sodé de GRIGNARD qui se trouvait ainsi au contact de l'atmosphère du ballon.

A la fin de l'expérience, ce papier s'était nettement coloré en rouge (formation d'acide isopurpurique). L'apparition de cette coloration est produite par l'émulsine qui dédouble l'amygdaline en glucose, aldéhyde benzoïque et acide cyanhydrique.

Nous en concluons à la présence d'émulsine.

2° Recherche des oxydases :

La macération aqueuse de feuilles fraîches de *Siegesbeckia orientalis* mise au contact d'une solution aqueuse de Gaïacol (0,50%) préparée fraîchement, ne nous a pas donné de coloration rouge.

Donc, absence d'oxydases.

3° Recherche des peroxydases :

La macération aqueuse de feuilles fraîches traitée avec une solution de Gaïacol comme précédemment, puis additionnée de quelques gouttes d'eau oxygénée ne donne pas de coloration bleue.

Nous en concluons à l'absence de Péroxydase.

4° Recherche de l'invertine :

Soixante grammes de feuilles sèches finement pulvérisées sont soumis à la lixiviation au moyen d'alcool à 95° à froid, jusqu'à ce que le liquide alcoolique passe incolore ; de cette façon, l'alcool a provoqué une coagulation du ferment sur le végétal. D'autre part, ce procédé a l'avantage d'éliminer une forte proportion de matières inutiles ou gênantes (acides gras, tanins, etc.).

Entre temps, nous avons préparé une solution de saccharose pur à 2%, nous avons vérifié que celle-ci ne réduisait pas spontanément la liqueur de FEHLING et nous l'avons soumise à l'examen polarimétrique préalable.

Chiffre trouvé : + 2° 40'.

A 150 gr. de la solution de saccharose nous avons ajouté 2 grammes de poudre convenablement desséchée et une pincée de carbonate de calcium pour saturer les acides organiques que le traitement à l'alcool aurait pu épargner ; le tout additionné de toluène a été disposé à l'étuve à + 37° pendant 24 heures.

On filtre ensuite et par évaporation on ramène le volume

à 150 cc. Cette solution a fortement réduit la liqueur de FEHLING.

L'examen polarimétrique nous a donné le résultat suivant :

+ 30'

De ces essais, nous pouvons donc déduire la présence d'invertine dans la poudre de feuille de Siegesbeckia orientalis.

ETUDE DES MATIERES MINERALES

Dix grammes de feuilles sèches ont été soumis à la calcination jusqu'à obtention de cendres d'une couleur blanc-crème.

Après calcination, le poids des cendres atteint 7 grammes 458, soit sensiblement 74,58 % de feuilles sèches.

Ces cendres ont été soumises à l'analyse au moyen des méthodes classiques et nous avons pu déceler les éléments suivants :

Fer, Manganèse, Magnésium, Calcium,
Sodium, Potassium, Arsenic, Silice,
Chlore, Sulfate, Nitrate.

Nous n'avons décelé ni Cuivre, ni Zinc, ni Bore, ni Phosphate.

RECHERCHE SPECIALE DE L'ARSENIC

La drogue a été traitée par une quantité d'acide sulfonitrique (I p. 9) suffisante pour bien l'imbiber. Cette opération s'est pratiquée dans une grande capsule de porcelaine au bain de sable.

On a ajouté au mélange 20 cc. d'acide sulfurique concentré et la température a été maintenue jusqu'à apparition de fumées blanches. A ce moment, on ajoute à cette mixture quelques centimètres cubes d'acide azotique versé goutte à goutte ; on arrête le chauffage.

Le charbon se montre alors assez homogène pour permettre après refroidissement la trituration avec de l'eau bouillante.

Les liqueurs aqueuses assez fortement colorées en brun sont filtrées, puis réduites par addition d'une petite quantité de bisulfite de soude afin de transformer l'acide arsénique en acide arsénieux, plus rapidement précipitable.

La solution concentrée au Bain-Marie pour éliminer l'excès d'anhydride sulfureux a été traitée pendant quatre heures par un courant lent d'hydrogène sulfuré. Le précipité obtenu, abandonné 24 heures au repos après bouchage du flacon, a été ensuite recueilli sur un filtre sans plis et dissous dans une petite quantité d'ammoniaque. L'ammoniaque a été évaporée et le résidu repris à chaud par quelques centimètres cubes de mélange sulfonitrique (1/2). Le sulfure d'arsenic a été transformé en acide arsénique ; l'excès de soufre est passé peu à peu à l'état d'acide sulfurique.

Lorsque la liqueur a commencé à donner des fumées blanches, nous l'avons étendue d'eau, puis introduite dans l'appareil de MARSH en veillant à ce que toute trace d'oxygène soit éliminée.

On a obtenu un léger anneau d'arsenic qui, par chauffage, s'est volatilisé, puis déposé sous forme de trace blanche sur les parois du tube refroidi.

RECHERCHES QUANTITATIVES

1° Dosage du Fer :

Dix grammes de feuilles ont été soumis à l'incinération jusqu'à obtention de cendres aussi blanches que possible. Ces cendres ont été additionnées d'acide chlorhydrique ; on a ensuite évaporé à siccité au Bain de sable en couvrant le récipient d'*Erlenmayer* au moyen d'un entonnoir pour éviter toute projection.

Le résidu est repris par l'acide azotique et on évapore de nouveau à siccité. La totalité du fer a été ainsi rendue soluble. On reprend le tout par de l'eau et on filtre sur filtre pondéral ; le filtre est lavé avec de l'eau distillée. Le résidu insoluble resté sur le filtre est constitué par de la silice (nous le conservons pour les essais ultérieurs sur la silice).

Dans le filtrat nous versons une solution à 5% de Cupferron (sel d'ammonium de la nitrose-phényle-hydroxylamine : $C^6H^5(NO)(ONH^4)$) jusqu'à cessation du précipité brun rouge de sel ferrique. Un excès de réactif ne produit alors qu'un trouble blanc de nitrosephénylhydroxylamine. On filtre et le précipité : $Fe(C^6H^5N^2O^2)^2$ qui reste sur le filtre pondéral est lavé au moyen d'eau froide. On dessèche ensuite le filtre à l'étuve et on le soumet à l'incinération dans un creuset taré, et pour éviter la formation d'oxydes inférieurs de fer, on mouille les cendres avec 3 gouttes d'acide azotique et on recalcine.

Nous avons obtenu 0,61 *gr.* % *de* Fe^2O^3.

2° Dosage de la Silice :

Le filtre renfermant la silice est desséchée à l'étuve, puis incinéré dans un creuset taré jusqu'à poids constant.

L'augmentation de poids du creuset donne la quantité de silice pour 10 gr. de feuilles de *Siegesbeckia orientalis.*

Nous avons trouvé 0,6435 *ce qui fait* : 6 *gr.* 435%.

CHAPITRE III

Alcaloïdes et glucosides

RECHERCHE DES ALCALOIDES

1° Par la méthode de Stas-Otto :

Cent cinquante grammes de feuilles desséchées pulvérisées sont mis à macérer dans 500 gr. d'alcool tartrique (2%) pendant deux jours à la température ordinaire, puis deux jours à l'étuve à + 37°.

On filtre le liquide et on soumet l'alcool à une distillation sous pression réduite jusqu'à ce que le résidu prenne une consistance sirupeuse. On le traite par 75 cc. d'alcool tartrique ; on filtre à nouveau et on élimine l'alcool par distillation sous pression réduite.

Le résidu est épuisé au moyen d'eau tiède, puis filtré. Le liquide présente une coloration jaune orangée ; on l'épuise par l'éther dans une ampoule à décantation, à trois reprises différentes, puis par le chloroforme.

La solution contenue dans l'ampoule est alcalinisée par le carbonate de soude et épuisée à nouveau par l'éther et par le chloroforme, comme précédemment.

Nous avons donc quatre solutions :

Solution 1 : Ether acide d'une couleur vert olive.

Solution 2 : Chloroforme acide d'une couleur jaune.

Solution 3 : Ether alcalin d'une couleur jaune.

Solution 4 : Chloroforme alcalin d'une couleur jaune pâle.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus dans nos investigations :

	Réaction de bleu de Prusse	Liqueur de Fehling	Réactifs généraux des Alcaloïdes			
			BOUCHARDAT	BERTRAND	DRAGGEN-DORFF	MILLON
Sol. 1	négative	réduite	louche	rien	rien	rien
Sol. 2	«	«	rien	rien	rien	rien
Sol. 3	«	«	rien	rien	rien	rien
Sol. 4	«	«	précipité faible	trouble	précipité faible	trouble léger

En résumé, les réactions des alcaloïdes sont négatives sauf pour ce qui concerne la solution chloroformée alcaline.

Nous avons eu recours ensuite à la méthode silicotungstique

2° Par la méthode à l'acide silicotungstique :

Nous avons fait macérer 100 gr. de feuilles desséchées et pulvérisées dans 500 cc. d'eau additionnée de 120 cc. d'acide azotique à 10%, pendant trois jours à l'étuve à + 37°, en agitant de temps en temps ; on a ensuite filtré. Le filtrat coloré en brun rougeâtre a été disposé dans une ampoule à décantation et agité avec 10 cc. de NH^4OH et 225 cc. d'éther, à trois reprises différentes.

Les solutions éthérées réunies ont été traitées par 20 cc. d'eau et 20 cc. d'acide azotique au 1/10°.

La solution aqueuse acide a été débarrassée de l'éther par chauffage au Bain-Marie, puis filtration. On ajoute au filtrat 30 cc. de solution aqueuse à 5% d'acide silicotungstique et 40 cc. d'acide azotique au 1/10° ; on chauffe au Bain-Marie jusqu'à commencement d'ébullition, puis on abandonne 24 heures au repos. Après ce temps, nous constatons la formation d'un léger précipité.

Nous pouvons donc conclure de ces recherches qu'il existe une petite quantité d'alcaloides dans la plante ; ces alcaloides se décèlent dans la solution chloroformique alcaline et existent à l'état de traces indosables.

RECHERCHE DES GLUCOSIDES

Cent-cinquante grammes de drogue pulvérisée sont soumis à la dessication à l'étuve ; on les traite ensuite par une petite quantité d'alcool et on soumet le tout à l'ébullition pendant 3/4 d'heure. Nous avons eu soin d'ajouter une petite quantité de carbonate de calcium pour opérer la neutralisation des acides organiques libres que la plante peut contenir et qui produirait une hydrolyse partielle des glucosides. Nous obtenons ainsi une liqueur vert clair. Nous la séparons par filtration et éliminons l'alcool par distillation sous pression réduite (température inférieure à 70°.)

L'extrait est repris par 60 cc. d'eau distillée ; on filtre et le filtrat de teinte brun orangé est conservé après avoir été saturé de toluène pour empêcher toute fermentation ultérieure.

La poudre épuisée par l'alcool est desséchée pendant 24 heures à l'étuve à + 37° afin de chasser toute trace du solvant. Nous l'introduisons alors dans un ballon avec de l'eau distillée et nous laissons macérer pendant 48 heures à l'étuve à + 37° ; on exprime ensuite et on filtre.

Les deux liquides d'extraction sont réunis et déféqués successivement au moyen de sous-acétate de plomb ; le précipité plombique est lavé à l'eau distillée, séché à l'étuve à + 37° et mis de côté pour la recherche ultérieure des acides organiques. Par filtration, nous avons obtenu un liquide jaune pâle que nous

avons traité par un courant d'hydrogène sulfuré pour éliminer l'excès de plomb.

On filtre et l'hydrogène sulfuré en excès est éliminé du filtrat par un courant prolongé de gaz carbonique à une douce chaleur. On neutralise par le carbonate de soude et on filtre. On concentre au Bain-Marie et sous pression réduite jusqu'à ce que l'on obtienne un volume de 150 cc. environ ; on introduit ce liquide par la suite dans une fiole jaugée de 150 cc. ; on sature de toluène et on amène au trait de jauge par addition d'eau distillée.

Nous obtenons ainsi une solution limpide presque incolore non fermentescible, dont 1 cc. correspond à 1 gr. de drogue employée.

Cette solution sera examinée au polarimètre avant et après traitement par l'invertine et l'émulsine.

Rotation initiale : + 1°,4.

On ajoute 0 gr. 70 d'invertine ; on abandonne à l'étuve à + 37° pendant quatre jours (avec 100 cc. de liquide).

Rotation : + 1°,4.

On filtre, on chauffe à l'ébullition pour détruire l'invertine, ceci pendant dix minutes.

Nous ajoutons au liquide 1 gr. d'émulsine ; on laisse à l'étuve à + 37° pendant quatre jours, on filtre et ramène le volume à 100 cc.

Rotation : + 2°,2.

Nous concluons donc à la présence de glucosides dans le Siegesbeckia orientalis.

ETUDE DES SAPONINES

Les Saponines constituent un groupe de glucosides non azotés, amorphes et de nature colloïdale. Ces corps sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther sulfurique. La solution aqueuse donne par agitation une mousse persistante.

La plupart des saponines sont toxiques ; elles possèdent généralement une action physiologique remarquable ; par suite de leur combinaison à la lécithine des globules rouges, elles ont une action hémolytique.

Les saponines sont relativement assez répandues dans la nature.

En ce qui concerne leur constitution, les saponines forment deux groupes homologues de formule :

$$C^n H^{2(n-10)} O^{18} \text{ et :}$$
$$C^n H^{2(n-8)} O^{10}.$$

Ces formules résultent des travaux de FLUCKIGER et de KOBERT.

Pour ce qui est de leurs propriétés chimiques, les unes sont neutres ; elles précipitent alors par le sous-acétate de plomb et sont fortement toxiques ; les autres sont acides, précipitent par l'acétate neutre de plomb.

La méthode de recherche et d'extraction des saponines élaborée par KOBERT tire parti de ces deux propriétés.

L'hydrolyse acide décompose les saponines en sapogénine insoluble dans l'eau et en sucre de nature variable : hexoses, pentoses ou méthylpentoses.

Saponine + H^2O = Sapogénine + Sucre.

Recherche des Saponines par la méthode à l'alcool :

On épuise 100 grammes de drogue par l'alcool bouillant à plusieurs reprises. On divise la solution en deux parties : la première est utilisée pour la recherche des saponines par cette méthode ; la seconde est conservée pour effectuer l'étude par la méthode utilisant la magnésie calcinée.

Après filtration, le filtrat est soumis au lavage par l'alcool à 95° à froid, puis par l'éther (qui entraîne les matières grasses).

Le filtrat est séché à l'étuve ; il est alors constitué par une substance de couleur blanc jaunâtre.

Dans une capsule on traite le résidu ainsi recueilli par 30 cc. d'eau tiède qui dissout la saponine. On filtre et sur le filtrat on pratique les réactions suivantes :

1° Une petite quantité de filtrat introduite dans un tube à essai et soumise à l'agitation donne une mousse persistante.

2° Quelques centimètres cubes traités par la liqueur de FEHLING la réduisent avant et après hydrolyse.

3° Le résidu traité par de l'acide sulfurique concentré produit une coloration jaune qui vire au rose, puis au vert bleu.

Recherche par la méthode à la magnésie calcinée :

Le liquide extractif alcoolique est additionné d'une quantité suffisante de magnésie calcinée, puis évaporé à sec au Bain-Marie. Le résidu est pulvérisé, puis lavé à l'éther, ce qui a pour effet d'enlever les matières grasses. On le traite ensuite par 150 cc. d'alcool à 90° bouillant, on filtre à chaud et on laisse au repos durant 24 heures.

On ajoute ensuite 30 cc. d'eau et on concentre pour chasser l'alcool, on filtre.

Sur le filtrat on pratique les réactions suivantes :

1° Le filtrat mousse abondamment par agitation.

2° Par addition d'acide sulfurique concentré, il se développe une coloration jaune qui vire au rouge en même temps que se forme un précipité.

3° Le filtrat réduit la liqueur de FEHLING avant et après hydrolyse.

4° En présence d'acide sulfurique et d'acide sélénieux, production d'une coloration rouge qui passe au jaune avec quelques centimètres cubes d'alcool et une trace d'acide sulfurique et de perchlorure de fer ; en même temps formation d'un précipité rouge violacé.

Ces diverses réactions nous permettent de conclure à la présence de saponine dans le Siegesbeckia orientalis.

LA DARUTINE

Ce produit est considéré comme le principe actif du *Siegesbeckia orientalis*. Il s'agit d'une saponine glucosidique ; on l'a vu, nos recherches ont prouvé dans la plante l'existence de saponine et de glucoside ; ces réactions différentes sont dues à la Darutine.

Préparation et caractérisation de la Darutine :

Les feuilles desséchées et soumises à la pulvérisation sont mises à macérer pendant six heures dans de l'eau tiède. On filtre et le filtrat est additionné d'un excès de lait de chaux ; on laisse en contact quelque temps et on filtre.

Au filtrat on ajoute de l'alcool à 60°, on filtre ; le précipité est recueilli et lavé plusieurs fois avec de l'alcool à 60°. On verse sur le précipité de l'alcool à 16° ; on filtre ; le filtrat est abandonné à la cristallisation dans un verre de montre.

Nous avons obtenu des cristaux de Darutine montrant à l'examen chimique les propriétés de saponine et de glucoside. Ces cristaux sont conservés à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.

CHAPITRE IV

Etude des glucides

A) RECHERCHES QUALITATIVES GÉNÉRALES

Trois cents grammes de drogue sont mis en macération dans l'eau distillée, le tout est disposé à l'étuve à + 50° pendant une semaine. On filtre et on lave le résidu avec de l'eau afin d'entraîner le plus de sucres possible. Nous déféquons ensuite par l'acétate de plomb. On élimine l'excès de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré à chaud. On filtre et on chasse l'hydrogène sulfuré par un courant de gaz carbonique que l'on fait passer pendant vingt-minutes, ceci à une douce chaleur au Bain-Marie.

On neutralise par le carbonate de soude ; on concentre au Bain-Marie jusqu'à obtention d'une consistance sirupeuse.

Nous avons obtenu ainsi un liquide jaune rosé qui peut renfermer des matières susceptibles de fausser les réactions de coloration (gommes par exemple).

Afin d'isoler les sucres, nous avons traité le résidu par quatre fois son volume d'un mélange d'éther et d'alcool (1/2) ; le liquide a été chauffé au Bain-Marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Après filtration le liquide éthéro-alcoolique est évaporé au Bain-Marie. Le résidu obtenu au cours de cette opération est traité de la même façon, la gomme se trouve ainsi presque complètement éliminée. On évapore le produit à siccité au Bain-Marie et le résidu est repris par environ 60 cc. d'eau distillée. Cette solution présente une couleur jaunâtre ; on la traite par le charbon animal après addition d'une petite

quantité d'acide acétique (pour effectuer la décoloration). On filtre après quelques heures de contact et le filtrat est réparti en deux portions.

La première est évaporée à sec ; le résidu est conservé pour quelques réactions.

1° Recherche des sucres réducteurs :

a) Une petite quantité de la solution donne avec la liqueur de FEHLING un précipité de Cu^2O.

b) Une petite quantité de solution traitée par l'acide picrique et la soude détermine une coloration rouge à chaud.

c) Quelques cc. de solution mis en présence d'azotate d'argent ammoniacal détermine la formation d'un miroir d'argent sur les parois du récipient.

2° Pentoses et hexoses :

a) *Réaction de BERTRAND* :

On chauffe une petite portion du résidu sucré avec 3 cc. d'acide chlorhydrique concentré et quelques milligrammes d'orcine (au Bain-Marie). Nous constatons l'apparition d'une coloration rouge orangée.

Réaction positive.

b) *Réaction de BIAL* :

On met en contact 0 gr. 20 d'Orcine + 100 cc. d'acide chlorhydrique concentré + 5 gouttes de perchlorure de fer officinal. On chauffe le mélange à l'ébullition, puis on ajoute 5 gouttes de solution sucrée ; il se forme une coloration vert olive.

Réaction positive.

3° Cétoses :

a) *Réaction de SELIVANOFF* :

On chauffe 3 cc. d'acide chlorhydrique au 1/2 avec quelques

cc. de résidu sucré et quelques cristaux de résorcine : apparition d'une coloration rouge.

Réaction positive.

b) *Réaction de ROSENTHALER* :

Trois cc. d'acide chlorhydrique additionnés d'une petite quantité de solution sucrée et de quelques cristaux de vanilline, donnent par chauffage une coloration rose.

Réaction positive.

4° Aldoses.

a) *Réaction de BERG* :

On oxyde quelques centimètres cubes de solution sucrée au Bain-Marie à la température de + 60° à + 70° pendant dix minutes par un excès de Brome.

On chasse ensuite le Brome en portant la solution à l'ébullition on obtient ainsi un liquide incolore auquel on ajoute quelques centimètres cubes d'une solution très diluée de perchlorure de fer acidulée légèrement par l'acide chlorhydrique. Il se forme une coloration jaune foncée due à la production d'acide-alcool par oxydation d'aldoses.

Réaction positive.

b) *Réaction de TOLLENS et ROSIVE* :

Quelques centimètres cubes de solution sucrée sont portés à l'ébullition avec quelques milligrammes de Naphtorésorcine et quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Nous obtenons ainsi un précipité noir soluble dans l'alcool à 95°.

Réaction positive.

B) Recherches qualitatives particulières

1° Glucose :

Réaction de NEUMANN :

On fait bouillir 1 centimètre cube de solution sucrée avec 5 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable et 5 centimètres cubes de solution alcoolique d'orcine à 5%. Dans la liqueur bouillante on ajoute, goutte à goutte, de l'acide sulfurique concentré jusqu'à production d'une coloration nette. Au cours de cet essai, nous avons obtenu une coloration rouge violet.

Réaction positive.

2° Glucose et Lévulose :

Réaction à la Phénylhydrazine :

20 centimètres cubes de solution sucrée + 1 cc. de phénylhydrazine + 1 cc. d'acide acétique + 2 cc. de solution d'acétate de sodium à 25% sont portés à l'ébullition au Bain-Marie pendant trois quarts d'heure ; nous laissons ensuite reposer quelque temps. Il se forme des cristaux que nous isolons par filtration et que nous lavons au moyen d'eau acétique.

Réaction positive.

3° Galactose.

Réaction de TOLLENS :

On oxyde au Bain-Marie quelques centimètres cubes de résidu sucré avec de l'acide azotique de densité 1,15. On chauffe jusqu'à apparition de vapeurs rutilantes, puis on cesse de chauffer pendant quelques instants. On recommence le chauffage pour chasser l'excès d'acide. On ajoute 10 centimètres cubes d'eau distillée. Nous n'avons jamais obtenu au cours de cette réaction de précipité d'acide mucique.

Réaction négative.

4° Mannose et Galactose.

Méthode de VOTOCEK VONDRACEK :

Une petite quantité de solution sucrée acidulée par un peu d'acide acétique est additionnée d'une petite quantité de phénylhydrazine ; nous n'obtenons pas de précipité de mannosophenylhydrazone.

En ajoutant de la solution alcoolique de méthylphénylhydrazine, il ne se forme pas de précipité de galactose-méthylphénylhydrazone.

Réaction négative.

C) RECHERCHES QUANTITATIVES

Trois cents grammes de feuilles sèches pulvérisées sont mis en contact avec 150 grammes d'eau distillée.

La macération est abandonnée durant trois jours à l'étuve, puis soumise à la percolation à une température de + 40° pendant deux jours. Le liquide est filtré, évaporé au Bain-Marie et déféqué par l'acétate de plomb. L'excès de plomb est éliminé par le sulfate de soude, on neutralise ensuite au moyen de soude décinormale. On filtre et on concentre au Bain-Marie jusqu'à un volume de 120 cc. environ. La solution est soumise à la décoloration par le charbon après acidification par l'acide acétique. On filtre, on neutralise à nouveau avec de la soude et dans un ballon jaugé, on complète le volume à 150 cc.

Vingt centimètres cubes de cette solution correspondent à 40 grammes de drogue.

Dosage des sucres réducteurs :

Ce dosage a été effectuée par la méthode de BERTRAND:

1° Avant interversion : quantité de solution de permanganate titrée employée : 3 cc. 9 correspondant à une quantité de sucre égale à : **0,3947 mgr.**, soit en glucose % : **0,050 gr.** %.

2° Après interversion : quantité de solution de permanganate employée : 3 cc. 9.

L'interversion n'a donc pas amené la production de sucre interverti.

QUERCITE

La quercite est un sucre cyclique analogue à l'inosite. Sa formule développée ($CH^2 \langle \begin{matrix} CHOH\text{-}CHOH \\ CHOH\text{-}CHOH \end{matrix} \rangle CHOH$) est celle d'un alcool pentatomique cyclique. C'est le pentaoxyhexahydrobenzol.

La recherche de la quercite, selon la méthode de MULLER est basée sur deux de ses propriétés :

1° La quercite n'est pas précipitée par les déféquants plombiques.

2° La quercite ne fermente pas par la levure de bière ordinaire.

Soixante grammes de feuilles sont épuisés par l'alcool bouillant dans le percolateur, ceci à plusieurs reprises ; les liquides résultant de l'épuisement sont réunis. On chasse la majeure partie de l'alcool par distillation et concentre au Bain-Marie jusqu'à ce que l'on obtienne la consistance d'un extrait mou. L'extrait est alors repris par 100 cc. d'eau chaude ; on filtre et le filtrat est traité par la levure de bière fraîche à l'étuve à + 37° pendant quatre jours (tous les sucres autres que la quercite sont alors détruits).

On défèque par l'acétate de plomb et on élimine l'excès de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré ; on filtre. On chasse l'excès d'hydrogène sulfuré par un courant de gaz carbonique. Le filtrat est évaporé au Bain-Marie, puis dans le vide et le résidu repris par 100 cc. d'alcool bouillant, additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (pour éliminer les matières minérales). On filtre, on évapore l'alcool, on reprend le résidu par 10 cc. d'eau chaude et on laisse cristalliser.

Nous ne pouvons, à notre grand regret, donner les résultats de nos recherches sur ce point, car le matériel se trouve actuellement à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg. Dès que cela nous sera possible nous rendrons compte des résultats que nous avons obtenus.

AMIDON

Dans un ballon de 500 cc. on introduit dix grammes de feuilles pulvérisées avec 300 centimètres cubes d'eau distillée et 6 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. On adapte un réfrigérant ascendant et on chauffe 4 heures au Bain-Marie, puis à feu nu pendant une heure en maintenant une douce ébullition. On filtre, lave le résidu à l'eau distillée. Le filtrat est neutralisé par la soude, puis déféqué successivement par l'acétate de plomb, puis par l'extrait de Saturne. Le plomb en excès est éliminé par le sulfate de soude ; on filtre et on évapore jusqu'à obtenir 160 centimètres cubes de liquide environ. On l'introduit dans un ballon jaugé de 200 centimètres cubes et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

On effectue le dosage du glucose par la méthode de BERTRAND.

Vingt centimètres cubes de la solution correspondent à 1 gramme de drogue.

Quantité de solution de peermanganate utilisée : 2 gouttes.

Nous en concluons à l'absence d'amidon.

GOMME

Les gommes et principes mucilagineux des végétaux sont de nature glucosidique ; par hydrolyse elles donnent des sucres et des acides caractéristiques du poids moléculaire élevé. Ce sont des corps amorphes, transparents et insolubles dans l'alcool fort. La plupart sont solubles dans l'eau. Par hydrolyse elles donnent du galactose et des pentoses comme l'arabinose et le xylose.

Par oxydation avec l'acide azotique, elles fournissent de l'acide mucique ($C^6H^{10}O^8$) de l'acide saccharique ($C^6H^{10}O^8$) et de l'acide oxalique ($C^2H^2O^4$). Les gommes se trouvent toujours en combinaison avec le potassium, le calcium ou le magnésium.

Classification : On distingue les trois types suivants :

1° Arabine : complètement soluble dans l'eau.

2° Bassorine et Cerasine, partiellement solubles dans l'eau où elles se gonflent.

3° Mucilages et Pectines : ces substances donnent à peu près intégralement des gelées.

Nous avons fait appel à deux méthodes pour la recherche des gommes :

A) Méthode de Billier :

Cinquante grammes de drogue traités pendant trente minutes par l'eau bouillante, puis lixiviés par une autre quantité d'eau bouillante pendant une heure. On filtre : nous obtenons 750 centimètres cubes de liquide. Nous prenons 50 centimètres cubes de cette solution (représentant 3 grammes 333 de drogue) ; on ajoute 150 centimètres cubes d'alcool à 95° en présence de 1 centimètre cube d'acide acétique. Après 24 heures de repos, on recueille le précipité sur un filtre taré ; on lave à plusieurs reprises avec de l'alcool à 75°, puis avec de l'alcool à 95° ; on sèche à + 100° jusqu'à poids constant et on pèse.

Nous avons obtenu un poids de 1 *gr.* 66.

Soit 4 *grammes* 9 % *de gommes.*

Cette méthode présente certaines inexactitudes :

1° Le précipité de gomme proprement dite est accompagné de matières pectiques et mucilagineuses.

2° On néglige le lavage par l'éther qui, cependant, entraînerait beaucoup d'impuretés.

3° Il convient de traiter d'abord la poudre de drogue par l'alcool qui dissout aussi les corps solubles dans l'eau et laisse la gomme et les matières pectiques.

Ceci nous amène à dire quelques mots sur les matières pectiques :

Les matières pectiques sont des composés encore mal définis. D'après FREMY, elles prennent naissance dans les plantes à partir de la pectose, sous l'action d'un ferment la pectase.

Elles ont été isolées pour la première fois par PAYEN dans la racine d'*Ailanthe*. Dès 1825, BRACONNOT étudia les pro-

priétés de ces substances et les désigna sous le terme général d'acide pectique. C'est seulement six années plus tard que le même auteur, aidé par les recherches de GUIBOURT et VAUQUELIN décrivit sous le nom de pectine, la substance extraite des jus de fruits.

En 1838, MULDER prouva que la pectine est le sel de calcium de l'acide pectique.

Au point de vue chimique, TOLLENS avança que les matières pectiques renferment plusieurs cycles lactoniques et plus tard les travaux d'EHRLICH, puis de BRIDEL ont permis de déterminer comme étant la base de l'acide pectique, un noyau tétra-glycuronique.

Pour la séparation des matières pectiques et des gommes après leur précipitation commune par l'alcool fort, nous avons suivi la méthode moderne de BOURQUELOT et HÉRISSEY préconisée par GUILLAUME et Mme P. WEIL dans leur étude sur les matières pectiques.

B) **Méthode de Bourquelot et Hérissey :**

Cette méthode se résume comme suit : vingt-cinq grammes de feuilles desséchées et pulvérisées sont traités par l'alcool dans un appareil de KUMAGAWA. Le résidu (constituant une poudre) a été repris plusieurs fois dans le percolateur par l'eau bouillante. La gomme et la pectine ont été précipitées, puis lavées avec de l'alcool puis de l'éther ; on les jette sur un filtre pondéral ; on dessèche à + 80° et on pèse.

Nous avons obtenu au cours de nos recherches un poids de 1 *gramme* 44, *soit* 4 *grammes* 65 % *de gomme et matières pectiques.*

Séparation et dosage de chacun des éléments

Nous avons suivi la méthode de CARRÉ et HEYNES modifiée par EHRLICH, SEMICHON et FLANCHY qui consiste à peser la pectine sous forme de pectate de calcium.

Le précipité précédent est dissout dans de l'eau distillée bouillante additionnée de potasse à 60 pour 1000 décarbonatée ; on refroidit le mélange pendant une heure. Après ce temps, on ajoute de l'acide acétique, puis un quart d'heure après du chlorure de calcium. Le mélange est porté au Bain-Marie et chauffé au réfrigérant à reflux. Le pectate de calcium précipite ; on le recueille sur un filtre pondéral, séché et pesé.

Pectate de calcium trouvé : 1 *gr.* 28% de feuilles sèches.

La solution obtenue est filtrée, puis additionnée d'alcool à 95°. La gomme précipitée est recueillie sur un filtre pondéral, séchée et pesée.

Gomme trouvée : 3 *gr.* 50% *de feuilles sèches.*

Par différence entre le poids global de gomme + matières pectiques précédemment donné et celui de la gomme pure on obtient *le poids de la pectine pure.*

4 *gr.* 65 — 3 *gr.* 50 — 1 *gr.* 15% *de feuilles sèches.*

Réaction d'identité concernant la gomme

La gomme se présente sous la forme d'une poudre brunâtre soluble dans l'eau.

1° *Réaction de NEUMANN* (recherche de la nature du pentose).

On prélève 1 centimètre cube de solution de gomme ; on y ajoute 5 centimètres cubes de solution alcoolique d'orcine ; on fait bouillir le tout et on ajonte à la liqueur bouillante de l'acide sulfurique pur ; on obtient une coloration rouge violet (caractéristique de l'arabinose).

2° *Ozazones* :

On met en contact 1 centimètre cube de phénylhydrazine avec 1 centimètre cube d'acide acétique cristallisable et 1 centimètre cube de solution d'acétate de soude à 25% et 2 centimètres cubes de solution sucrée obtenue par hydrolyse de la gomme. On porte à l'ébullition durant deux heures ; le précipité obtenu est jeté sur un filtre et traité par l'eau bouillante. Une partie se solubilise et l'autre reste à l'état de précipité définitif. Ce précipité examiné au microscope, se montre constitué par des lames tabulaires.

CHAPITRE V

Etude des protides

Pour caractériser les protides ou matières albuminoïdes, on a préparé quatre solutions :

1° On épuise la drogue par de l'eau distillée à la température ordinaire. On filtre ; le filtrat coloré en brun foncé renferme les albumines proprement dites.

2° Nous préparons un extrait salin par lixiviation de la drogue ayant subi le premier traitement, au moyen d'une solution de chlorure de sodium à 5%, puis par une solution du même sel à 10%, pendant six heures.

On filtre ; le filtrat est coloré en brun ; il contient les globulines.

3° Nous réalisons un extrait alcalin par l'épuisement de la drogue après les deux traitements précités, en faisant agir une solution de potasse caustique à 2% pendant 24 heures à la glacière. Pour éviter les fermentations nous avions ajouté au préalable au produit de l'eau toluénée. On filtre ; le filtrat de couleur brun, légèrement verdâtre, contient les gluténines et les protéides.

4° Trente grammes de drogue sont traités par 130 centimètres cubes d'alcool à 70° pendant 24 heures ; après filtration, l'alcool est évaporé à siccité au Bain-Marie et sous pression réduite ; le résidu est repris par de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Cet extrait de couleur rouge orangé renferme les globulines (gélatine végétale, glutine) et les protamines.

Dans le tableau qui suit, nous résumons les réactions effectuées sur les extraits I, II, III, IV au moyen de produits tels que le ferrocyanure de potassium, le bichlorure de mercure, le sulfate de cuivre, l'acétate de plomb, le sulfate de soude à saturation et à chaud, le sulfate de magnésie à saturation, l'alcool à 95°, l'acide chlorhydrique concentré, l'acide azotique concentré, les réactifs de BOUCHARDAT, de DRAGENDORF, de BERTRAND. On a, en outre, mis en œuvre les réactions xanthoprotéiques, de la cystine, du biuret, de MILLON, etc...

TABLEAU

Réactifs	Extrait I	Extrait II	Extrait III	Extrait IV
Perchlorure de Fer	—	—	—	—
Bichlorure de Mercure	—	—	—	—
Sulfate de Cuivre	Précipité brun verdâtre	Précipité brun verdâtre	Précipité vert sale	—
Acétate de Plomb	Précipité brun sale	Précipité blanc sale	Précipité gris	Précipité blanc
Sulfate de soude à saturation à chaud	Louche	—	—	—
Sulfate de Magnésie saturé	—	—	Louche	Précipité léger gélatineux
$C^6H^2OH\ (NO^2)^3$ Acide picrique	Précipité brun noirâtre	Louche	—	—
Acide acétique + Sulfate de soude à chaud	Précipité faible brun	Précipité brun clair	Précipité brun	Précipité blanc

TABLEAU (*Suite*)

Réactifs	Extrait I	Extrait II	Extrait III	Extrait IV
Alcool à 95°	Précipité brun foncé	Précipité brun jaunâtre	Précipité brun rouge	Louche gélatineux
Acide chlorhydrique concentré	Précipité brun rouge	Précipité brun rouge	Précipité brun jaune	—
Acide azotique concentré	Coloration et précipité brun	Louche	—	—
Réactif de BOUCHARDAT	Louche	Louche	—	—
Réactif de DRAGENDORFF	Précipité brun abondant	Précipité brun	—	—
Réactif de BERTRAND	Louche	Louche	—	—
Réaction xanthoprotéique	Positive	Positive	Positive	Positive
Réaction de la cystine	Positive	Négative	Négative	Négative
Réaction du biuret	Négative	Négative	Positive	Négative
Réaction de MILLON	Précipité blanc	Précipité blanc	Précipité blanc chamois	Précipité blanc

Ainsi donc les quatre solutions ainsi obtenues, soumises à l'action des réactifs, nous ont permis de caractériser dans la drogue étudiée les groupes de protides suivants : Albumines, Globulines, Glutelines.

B) ANALYSE QUANTITATIVE :

Depuis les travaux de SCHUTZENBERGER on sait que le poids des matières albuminoïdes équivaut à environ 6,25 fois la quantité de l'azote qu'elles contiennent.

Connaissant donc la quantité d'azote renfermée dans ces corps, on peut en déduire approximativement la quantité de matière albuminoïde.

La méthode de KJELDAHL consiste à transformer la matière organique en gaz carbonique, eau et ammoniaque.

Pour opérer cette transformation on se sert d'acide sulfurique et d'un catalyseur, celui-ci ayant pour but d'accélérer l'attaque et d'élever la température afin d'opérer non loin du point d'ébullition de l'acide sulfurique. Notons, en passant, qu'il existe de nombreuses autres méthodes basées les unes sur la coagulation, les autres sur la précipitation de ces corps par les métaux lourds ; nous avons préféré nous adresser à la technique de KJELDAHL.

Dans un matras de KJELDAHL on introduit :

1 gramme du catalyseur,
1 gramme de drogue pulvérisée,
10 cc. d'acide sulfurique concentré,
6 gouttes d'acide phosphorique.

On chauffe d'abord lentement, puis fortement jusqu'à éclaircissement du liquide. L'azote passe à l'état de sulfate d'ammoniaque dissous dans l'acide sulfurique.

Après refroidissement, cette solution est introduite dans l'appareil de PARNAS et WAGNER avec une petite quantité d'eau ayant servi au rinçage du ballon et quelques centimètres cubes de lessive de soude.

L'ammoniaque se dégage, est entraînée par la vapeur d'eau et recueillie dans 30 centimètres cubes d'acide sulfurique N/70.

L'opération a duré dix minutes. L'excès d'acide est dosé en retour par de la soude N/70 en se servant du rouge de méthyle comme indicateur.

Sachant que 1 centimètre cube de soude N/70 correspond à 0,0002 d'azote on opère les calculs après dosage.

Nous avons obtenu au cours du premier essai :

$(30\text{-}29{,}5)\,100 \times 0{,}0002 = 0{,}010\%$ d'azote

Le deuxième essai nous a donné :

$(50\text{-}44{,}3)\,100 \times 0{,}0002 = 0{,}014\%$ d'azote

La moyenne de ces deux expériences nous donne 0,0102 % *d'azote.*

Pour calculer la proportion de matière albuminoïde, il suffit de multiplier par le coefficient de SCHUTZENBERGER : 6,25.

Ce qui fait : 0,06373 %.

Il est bien entendu que ce chiffre n'a rien d'absolu puisque nous n'opérons pas sur une matière albuminoïde pure. La drogue peut, d'ailleurs, contenir de l'azote sous une autre forme : nitrates, matières colorantes, etc...

CHAPITRE VI

Etude des Acides Organiques

Les acides organiques fixes existent dans la drogue à l état de sels de plomb dans les précipités obtenus au cours des différentes défécations.

Ces précipités sont mis en suspension dans l'eau bouillante, puis traités par un courant lent d'hydrogène sulfuré. Les acides organiques se trouvent alors en liberté dans la solution.

Celle-ci est filtrée ; on lave le précipité avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et on chasse l'excès d'hydrogène sulfuré par un courant de gaz carbonique. On concentre au Bain-Marie jusqu'à ce que l on obtienne un faible volume ; on traite par l'alcool à 95° qui nous donne un précipité constitué par des substances tanniques.

Nous caractérisons les acides organiques fixes dans le filtrat en appliquant la méthode indiquée par SCHMIDT.

La liqueur alcoolique est évaporée à sec, puis reprise par l'eau et décolorée au charbon : nous avons dans ces conditions obtenu une décoloration parfaite. La solution qui en résulte est traitée par l'acétate de calcium et l eau de chaux en excès ; il se forme un précipité qui est séparé par filtration (tartrate de calcium ou oxalate de calcium).

Acide tartrique et oxalique [1]

En traitant une quantité du précipité par l'acide acétique qui dissout uniquement le tartrate de calcium, il ne nous a pas été possible d'obtenir un précipité décelant la présence d'oxalate de calcium.

Sur la solution nous avons effectué les diverses réactions suivantes :

1° Par chauffage de la solution acétique en présence d'azotate d'argent ammoniacal, nous obtenons un miroir d'argent.

2° En chauffant à l'ébullition 2 centimètres cubes d'acide sulfurique avec quelques gouttes de soulution + deux gouttes de solution aqueuse de résorcine à 2% on a obtenu une coloration rouge violette.

3° Quelques centimètres cubes de solution sont additionnés d'une petite quantité de sulfate ferreux et de deux gouttes d'eau oxygénée, en présence d'un excès de soude, il se forme une coloration violette.

4° Par traitement de la solution à l'acétate de plomb il se forme un précipité de tartrate de plomb.

5° Avec le réactif de PINERUA, la solution se colore en bleu ; la teinte vire ensuite au vert.

Acide citrique [2]

1° Une petite quantité de la solution aqueuse additionnée d'un très grand excès d'eau de chaux donne à l'ébullition un précipité de citrate de calcium disparaissant en partie par le refroidissement.

2° La solution aqueuse acidulée au moyen d'acide chlorhydrique donne avec la réaction de DENIGES au sulfate mercurique et au permanganate de potassium un précipité d'acide acétone-dicarbonique.

3° La solution aqueuse acidulée par l'acide chlorhydrique, puis ramenée à une légère alcalinité par l'ammoniaque et additionnée de chlorure de calcium en excès donne par l'ébullition un précipité de citrate de calcium (citrate tricalcique).

4° En précipitant de la solution aqueuse l'acide citrique sous forme de citrate de calcium, le prciépité obtenu donne par la réaction de PINERUA une coloration bleue.

Acide succinique [3]

Nous avons traité la solution aqueuse, après précipitation de l'acide citrique sous forme de citrate tricalcique, par l'éther après acidification. L'éther, on le sait, est un dissolvant de l'acide succinique.

L'éther a été évaporé et sur le résidu nous avons procédé à la caractérisation de l'acide succinique.

1° Une partie du résidu a été chauffée ; elle n'a pas donné de vapeurs d'anhydride succinique dont l'odeur piquante est des plus caractéristiques.

2° L'autre partie a été traitée par le perchlorure de fer ; nous n'avons pas obtenu de précipité ocreux.

Acide malique [4]

Nous partons de la liqueur résiduelle obtenue après le traitement à l'éther. Ce liquide est chauffé au Bain-Marie dans le but de chasser complètement ce dissolvant. On ajoute ensuite de l'acétate de plomb et il se forme un précipité de malate de plomb. On le met en suspension dans de l'eau chaude ; on traite ensuite par l'hydrogène sulfuré pour chasser le plomb. Nous filtrons et, sur le filtrat, on effectue la recherche de l'acide malique :

1° Quelques centimètres cubes du filtrat sont acidulés avec une petite quantité d'acide sulfurique ; on traite ensuite par le permanganate de potassium et on chauffe ; nous obtenons un dégagement d'aldéhyde qui, avec le réactif de NESSLER donne un précipité brun noirâtre.

2° On fait bouillir quelques centimètres cubes du filtrat avec 1/10° de son volume d'acétate mercurique à 5 % ; puis on ajoute de la solution de permanganate de potassium goutte à goutte ; il se forme un précipité blanc d'oxalate de mercure.

Au cours de ces recherches, nous avons pu mettre en évidence les acides tartrique, citrique et malique et nous avons constaté l'absence des acides oxalique et succinique.

ACIDES ORGANIQUES VOLATILS

Deux cents grammes de feuilles mis en suspension dans l'eau ont été soumis à la distillation à la vapeur. Nous avons recueilli deux litres de distillat acide, faiblement coloré en jaune et pas tout à fait limpide ; ce produit présente une odeur aromatique agréable.

Nous traitons le liquide, après neutralisation, par la soude N/10 et l'éther qui entraîne l'essence que l'on dessèche sur du sulfate de soude anhydre et que l'on évapore dans une capsule.

Le liquide devenu limpide est chauffé au Bain-Marie pour chasser l'éther. On acidifie par l'acide sulfurique et on redistille de façon à recueillir 250 cc. de distillat sur lequel on recherche les acides volatils, après avoir soigneusement neutralisé au moyen de soude.

Acide formique [1]

1° Quelques centimètres cubes de distillat additionnés d'azotate d'argent nous donnent un précipité blanc, noircissant rapidement à chaud et un dépôt noir d'argent métallique.

2° Quelques centimètres cubes de distillat sont additionnés de quelques centimètres cubes de bichromate de potassium à 5 pour 1.000 dans l'acide azotique concentré ; il se forme une teinte blanc mauve par réduction de l'acide chromique et formation de nitrate chromique.

3° Quelques centimètres cubes de distillat mis en présence d'acétate neutre de plomb forment un précipité blanc cristallin, soluble à chaud et reprécipitant par refroidissement.

4° En chauffant quelques centimètres cubes du filtrat avec un mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'alcool éthylique, le produit dégage une odeur de rhum (formiate d'éthyle).

5° Quelques centimètres cubes de distillat traités par le perchlorure de fer donnent une coloration rouge qui passe au jaune par addition d'acide chlorhydrique.

Acide acétique [2]

1° En utilisant le filtrat provenant de la réaction 3 ci-dessus (acétate neutre de plomb), on effectue les deux réactions suivantes (4 et 5) ; la première nous montre la formation d'acétate d'éthyle et la seconde *nous donne un résultat positif* (action du perchlorure de fer).

2° Une partie du distillat est évaporée à sec ; le résidu est chauffé avec une quantité égale d'anhydride arsénieux ; nous obtenons un dégagement d'odeur aliacée, *caractéristique de l'oxyde de cacodyle.*

RECHERCHE DES ACIDES SUPERIEURS

Une partie du filtrat primitif sodique est additionné de son volume d'éther ; nous y versons, goutte à goutte et en agitant, une solution de sulfate de cuivre à 2% ; l'éther se colore en bleu. *Ceci est le signe de la présence d'acides supérieurs.*

Acide propionique [1]

Le filtrat primitif est additionné d'éther acétique ; nous y versons ensuite, goutte à goutte, une solution de perchlorure de fer ; l'éther ne se colore pas ; donc *absence d'acide propionique.*

Acide butyrique [2]

La solution primitive est débarrassée de l'acide acétique et de l'acide formique par l'azotate d'argent. On filtre et l'excès d'argent est éliminé par l'acide chlorhydrique ; on filtre et sur le filtrat on effectue les réactions suivantes :

1° A deux centimètres cubes de filtrat, on ajoute trois centi-

mètres cubes d'acide sulfurique et trois centimètres cubes d'alcool éthylique. En chauffant le mélange, on obtient une odeur d'ananas très facilement perceptible (butyrate d'éthyle).

2° En pratiquant l'essai utilisé pour la recherche des acides supérieurs, on décante la couche aqueuse et on ajoute à l'éther coloré en bleu, une quantité égale de benzène ; on mélange, le benzène ne se colore pas. *Le produit est, en effet, insoluble dans le benzène.*

3° On mélange 5 centimètres cubes de solution primitive avec 1 centimètre cube de solution à 5% des ulfate de fer ammoniacal dans l'acide sulfurique au 1/100°. On porte cinq minutes au Bain-Marie à + 70°. On ajoute six gouttes de soude et on filtre à froid pour éliminer Fe $(OH)^3$. A cinq centimètres cubes de filtrat on ajoute trois gouttes de soude, trois gouttes de solution de nitroprussiate de soude à 5% et vingt-cinq gouttes d'acide acétique. En agitant, *nous obtenons une coloration rose.*

Acide salicylique [3]

La solution primitive est débarrassée de l'acide formique et de l'acide acétique comme plus haut (pour l'acide butyrique). Le filtrat est évaporé à sec ; on y ajoute 1 centimètre cube d'alcool et dix gouttes d'acide sulfurique ; dans ces conditions *nous ne percevons pas d'odeur de salicylate de méthyle.*

Acide valérianique [4]

Une quantité de la solution primitive additionnée de un volume de benzène et de solution de sulfate de cuivre à 2% ajoutée goutte à goutte, nous montre une couche de benzène non colorée en bleu.

Les recherches précédentes nous permettent de conclure à la présence des acides formique, acétique et butyrique dans le Siegesbeckia orientalis.

ESSENCE

L'éther recueilli après le traitement alcalin primitif qui a été utilisé pour la recherche des acides organiques fixes, est évaporé.

Nous avons obtenu un résidu formé de globules huileux, d'une couleur jaunâtre et d'odeur aromatique prononcée. Vu la quantité minime il nous a été impossible de la caractériser.

Explications de quelques réactifs utilisés dans ce chapitre :

1° *Réactif PINERUA.*

Utilisé pour caractériser les acides malique, tartanique et citrique en donnant color. diff. :

β naphtol.	1 gramme
Acide sulfurique.	50 cc.

2° *Réactif de DENIGES.*

Utilisé pour caractériser l'acide citrique.

Sol. citrique
Sulfate mercurique (1/5 de sol. citrique).

On porte à l'ébullition, puis on ajoute, goutte à goutte de $Mn\,O^4K$ jusqu'à formation de précipité blanc.

3° *Réactif NESSLER.*

Utilisé pour caractériser l'acide malique :

$Hgcl^2$ (finement pulv.)	13 gr. 55
H^2O dist.	100 gr.
1 K	3 gr. 6

On agite jusqu'à dissolution et on complète le volume au litre. Puis on ajoute :

Lessive de soude.	300 cc.

CHAPITRE VII

Étude des Tanins

Les Tanins sont des corps très répandus dans le règne végétal ; actuellement on comprend sous le nom de tannoïdes des principes immédiats végétaux non azotés, amorphes, de saveur astringente, souvent différents dans leur structure chimique et donnant avec les sels de fer des précipités noirs ou verts.

CLASSIFICATION

Il existe de nombreuses classifications de ces corps ; les unes se fondent sur leur mode de formation dans les végétaux, soit normale, soit d'origine pathologique (telle est la classification de WAGNER) ; les autres sont basées sur diverses réactions chimiques (citons, par exemple, les classifications de BRISSEMORET, de DEKKER, etc...).

La meilleure est celle qui tient compte des produits fournis à la distillation et à la fusion alcaline (classifications de MEUNIER et JAMET, de FREUDENBERG et celle plus détaillée de WATTIEZ et STERNON).

On considère :

1° *Les tanins hydrosolubles ou pyrogalliques* donnant du pyrogallol à la distillation sèche.

2° *Les tanins condensés ou catéchiques*, donnant de la pyrocatéchine à la distillation sèche.

Comme certains de ces tanins fournissent à la fusion alcaline de la phloroglucine on a distingué des sous-groupes :

a) Tanins catéchiques non phlorogluciques.

b) Tanins catéchiques phlorogluciques.

EXTRACTION

Après avoir préparé une macération alcoolique à chaud, nous l'avons soumise à la filtration à chaud (à plusieurs reprises) ; on a ensuite essayé de caractériser les tanins dans la solution alcoolique. Elle a été évaporée puis le résidu a été dissout dans l'eau.

Nous n'avons pas trouvé de tanin dans la solution obtenue par l'extraction alcoolique. Sur la même drogue, nous avons effectué une macération aqueuse à chaud, filtré à chaud et pour purification, nous avons ajouté un excès de solution d'acétate de cuivre à 5%. Par ce procédé, le tanin se transforme en tannate de cuivre qu'on décompose par un courant d'hydrogène sulfuré à chaud. On filtre et on évapore le filtrat. Sur le résidu de coloration blanc brunâtre, on a effectué les différentes réactions chimiques.

1° *Par addition d'acétate de cuivre nous obtenons un précipité gris verdâtre.*

2° *Le perchlorure de fer utilisé en solution très diluée nous donne une coloration bleue verdâtre avec précipité.*

3° *La réaction de BRAEMER produit avec le liquide un précipité blanc jaunâtre.*

4° *La gélatine est précipitée de ses solutions.*

5° *Par mise en contact avec de l'hypochlorite de sodium on obtient une coloration jaune pâle avec formation d'un léger précipité.*

6° *Avec le ferrocyanure de potassium et l'ammoniaque il se forme une coloration rouge intense.*

7° *Les alcaloïdes sont précipités de leurs solutions et il se produit une coloration blanc chair.*

8° Une petite quantité de tanin est chauffée avec de l'acide chlorhydrique à 2% dans un tube fermé, pendant plusieurs heures. La solution en résultant a la propriété de réduire la liqueur de FEHLING ; le tanin en question semble bien être un véritable glucoside car les produits fournis à l'hydrolyse renferment du sucre réducteur.

ESSAIS DE DIFFERENCIATION

(*Voir tableau ci-contre*)

NOTES

Réaction (2) de formaldéhyde:

Cinquante centimètres cubes de solution tannique sont mis en présence de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et de 10 centimètres cubes de formol à 4%. On porte à l'ébullition pendant 30 minutes ; il ne se forme pas de précipité immédiat et le filtrat ne donne pas de précipité quand on le met au contact de l'alun ferrique.

Réaction (3) à l'acétate de plomb acétique:

Cinq centimètres cubes de solution tannique additionnés de 10 centimètres cubes d'acide acétique à 10% et de 5 centimètres cubes d'acétate de plomb à 10% donnent un précipité.

Réaction (4) au sulfhydrate d'ammoniaque:

Vingt-cinq centimètres cubes de solution tannique + trois gouttes d'acide sulfurique + 5 grammes de chlorure de sodium. On laisse reposer dix minutes ; puis on ajoute 15 centimètres cubes d'eau et dix gouttes de sulfhydrate d'ammonium. Nous ne constatons aucun précipité.

ESSAIS DE DIFFERENCIATION

Réactions	Perchlorure 1	Formol 2	Acétate de plomb acétique 3	Sulfhydrate d'ammon. 4	Alun de fer 5	Eau de brome 6	Fusion alcaline	
							Nitrate d'aniline + Nitrite de soude 7	Alcool + lessive de soude
Tanin gallique	Précipité bleu noir	—	Précipité	Précipité	Coloration bleue ou violette	—	—	—
Tanin du *Siegesbeckia orientalis*	Précipité bleu gris	—	Précipité	—	Coloration bleue	—	—	—
Tanin catéchique	Précipité vert gris	Précipité	—	—	—	Précipité	Précipité rouge	Blanc
Tanin du *Siegesbeckia orientalis*	—	—	—	—	Coloration verte	—	—	—

Réaction (7) de la fusion alcaline:

Le tanin est soumis à la fusion en présence de potasse solide et le liquide obtenu épais et rouge brun est traité au moyen d'eau acidulée.

a) Une partie de cette solution est mise en présence de nitrate d'aniline et de nitrite de soude. Nous n'obtenons pas de précipité rouge cinabre d'azo-benzophloroglucine. (Cette réaction met en évidence la phloroglucine, s'il y a tanin catéchique).

b) S'il y a tanin catéchique, il convient de compléter la recherche. Malgré que le notre ne présentait pas de réaction positive de la phloroglucine, nous avons prélevé une quantité de produit, on l'a soumis à l'évaporation ; le résidu a été dissous dans l'alcool éthylique et nous avons ajouté avec précaution une petite quantité de lessive de soude. Nous n'avons pas pu mettre en évidence l'anneau blanc caractéristique.

En résumé, notre tanin semble ne pas rentrer dans la classification de WATTIEZ et STERNON ; il présente, en effet, la réaction spécifique des tanins galliques.

DOSAGE DU TANIN

Quinze grammes de drogue ont été traités par l'alcool à chaud dans un percolateur. On évapore ensuite l'alcool et on abandonne la poudre à la dessication dans le vide.

Le résidu est repris par de l'eau chaude à plusieurs reprises et la drenière fois on chauffe au Bain-Marie pendant 4 heures.

On filtre et on ajoute au filtrat une solution d'acétate de cuivre en excès (à 5%) ; on filtre sur un filtre pondéral.

Le filtrat doit être coloré en vert, preuve que le réactif a été ajouté en excès. Le précipité sur son filtre a été rapidement lavé à l'eau chaude, séché à l'étuve et calciné (après addition de quelques gouttes d'acide acétique). L'oxyde de cuivre a été pesé ; en admettant que 1 gramme d'oxyde de cuivre correspondе à 1 gramme 306 de tanin, nous avons trouvé le résultat suivant :

Poids d'oxyde de cuivre : 0,6475 ; ce qui fait pour 100 grammes de drogue : 4 grammes 317 d'oxyde de cuivre soit :

5 *grammes* 638 *de tanin pour* 100 *grammes de Siegesbeckia orientalis.*

CHAPITRE VIII

Etude des Lipides

Les travaux de plusieurs auteurs (INABA, TERROINE, LOBSTEIN etc...) ont montré que la technique de SCHMIDZU réalisée à l'aide de l'appareil de KUMAGAWA-SUTO constitue le procédé de choix pour l'extraction des lipides des tissus végétaux, aussi bien que ceux des tissus animaux. Le solvant employé est l'alcool fort.

1° EPUISEMENT :

Vingt grammes de feuilles desséchées, finement pulvérisées ont été épuisées par l'alcool à 95° pendant quinze heures dans l'appareil de SOXHLET. Le liquide d'extraction a été introduit dans un ballon taré et nous avons chassé l'alcool par évaporation sous pression réduite. La dessication a été achevée à l'étuve à + 60° en nous aidant du vide, ceci jusqu'à poids constant.

Par cette technique, nous avons obtenu ainsi 3 *grammes* 424 *d'extrait, soit* 17 123 %.

2° SAPONIFICATION :

L'extrait contenu dans le ballon a été additionné de 100 centimètres cubes de potasse alcoolique 2N et le tout a été chauffé pendant deux heures au réfrigérant à reflux. Après ce temps

nous avons ajouté 80 centimètres cubes d'eau ; le titre alcoolique a été ainsi abaissé à 50° environ ; puis nous avons poursuivi le chauffage pendant une demi-heure.

En général, dans ces conditions, le liquide devient complètement limpide ; ici, au contraire, nous avons obtenu un léger dépôt qui, d'ailleurs, ne nous a pas gêné au cours de l'extraction de l'insaponifiable.

3° EXTRACTION DE L'INSAPONIFIABLE :

La solution alcaline alcoolique d'une couleur vert sale a été versée dans une ampoule à décantation ; le volume a été complété avec l'alcool à 50° ayant servi à rincer le ballon qui la contenait.

Le liquide saponifié a été épuisé à quatre reprises par de l'éther de pétrole lourd (point d'ébullition : 50° à 70°) en utilisant successivement 100, 75, 50 et 30 centimètres cubes.

Les solutions d'éther de pétrole ont été recueillies dans une deuxième ampoule à décantation contenant 100 centimètres cubes d'eau distilée. Après agitation et repos, l'eau de lavage de l'éther a été ajoutée au liquide contenu dans la première ampoule. Dans ces conditions, l'insaponifiable est passé en solution pétrolique, tandis que les acides gras sont restés sous forme de savons dans la solution alcoolique.

La liqueur alcoolique a été évaporée au Bain-Marie et sous pression réduite. Le résidu a été repris par quelques centimètres cubes d'éther de pétrole léger. et abandonné au repos à la glacière pendant quelques heures. La solution a été filtrée sur sable-amiante dans un cristallisoir taré, évaporée au Bain-Marie et laissée à l'étuve à + 50° jusqu'à poids constant.

Nous avons obtenu 0 *gramme* 19224 *d'insaponifiable, soit* 0 *gramme* 9612%.

4° RECHERCHE DU PHYTOSTEROL :

L'insaponifiable se présente sous forme d'une masse jaune intense, de consistance molle et renferme les cholestérines végétales ou phytostérols.

Pour leur identification, nous avons effectué les réactions suivantes :

a) *Réaction de LIEBERMANN* :

Dans un tube à essai bien sec on introduit :

5 centimètres cubes de solution chloroformique de Phytostérol.

1 centimètre cube d'anhydride acétique.

2 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré.

On obtient, dans ces conditions, une coloration d'abord bleue, puis verte.

b) *Réaction de HAGER-SALKOWSKI* :

Dans un tube à essai, on met successivement et sans mélanger :

2 centimètres cubes de solution chloroformique de phytostérol.

2 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré.

Dans ces conditions, il se forme un anneau rouge très net.

c) *Réaction de DENIGES.* :

La réaction de Denigès constitue une modification de la réaction précédente.

Dans le tube à essai précédent, on ajoute 5 gouttes d'anhydride acétique. La couche chloroformique se colore alors en violet.

d) *Réaction de HIRSCHSOHN* :

Quelques milligrammes d'insaponifiables additionnés d'acide trichloracétique, donnent immédiatement une coloration violette.

Toutes ces réactions positives démontrent la présence de Phytostérol.

5° DOSAGE DU PHYTOSTEROL :

Nous avons fait appel, pour le dosage du phytostérol, à la méthode de WINDAUS.

On dissout 0 gramme 1965 de l'insaponifiable dans l'alcool absolu en chauffant jusqu'à ébullition pour faciliter cette dissolution. On ajoute 15 centimètres cubes de solution de digitonine à 1% dans l'alcool absolu. On fait bouillir une minute

environ et, sans retirer du feu, on verse 3 centimètres cubes d'eau distillée ; le titre alcoolique passe alors de 95° à 90° et il se forme un précipité qui, toutefois, peut n'apparaître complètement que par refroidissement. On retire du feu et on laisse reposer à la glacière, après avoir recouvert le récipient au moyen d'un verre de montre. Après douze heures de repos, on filtre sur un petit filtre taré ; on dessèche à l'étuve à + 100° et on lave à plusieurs reprises avec de l'alcool fort à 95°, puis deux fois au moyen d'éther.

Après évaporation de l'éther, le filtre est séché à l'étuve à + 100° (jusqu'à poids constant) et pesé.

Le poids obtenu s'applique au complexe digitonoside-stérol ; dans notre essai il est égal à 0 gramme 149. On obtient le poids du phytostérol en multipliant ce chiffre par 0,2431, ce qui nous donne :

0 *gramme* 0362219

soit : 0 *gramme* 101 % *de phytostérol.*

6° EXTRACTION DES ACIDES GRAS :

La liqueur alcaline alcoolique réservée après l'extraction de l'insaponifiable a été versée dans une ampoule à décantation et très nettement acidifiée par l'acide chlorhydrique pour mettre les acides gras en liberté. La solution acide a été épuisée à trois reprises par de l'éther de pétrole lourd. Les extraits éthérés sont lavés à l'eau (pour éliminer l'acide entraîné), jusqu'à neutralisation, et évaporés sous pression réduite. Ils laissent un résidu qui est repris par l'éther de pétrole léger, abandonné quelques heures au repos et filtré sur du sable-amiante.

Le filtrat recueilli dans un flacon taré est, à son tour, évaporé sous pression réduite, puis dans le vide, jusqu'à poids constant.

Nous avons ainsi obtenu 0 *gramme* 241 *d'acide gras pour* 20 *grammes de feuilles sèches, soit :*

1 *gramme* 205 %.

Ces acides se présentent macroscopiquement sous la forme d'une masse amorphe brun jaunâtre et onctueuse ; ils présentent une odeur aromatique qui n'est pas très agréable.

ÉTUDE DES ACIDES GRAS

Indice d'iode :

Nous avons fait appel à la méthode de HUBEL : 0 gramme 120 d'acides gras sont introduits dans un flacon bouché à l'émeri ; on ajoute 10 centimètres cubes de chloroforme et 40 centimètres cubes d'un mélange à parties égales d'une solution alcoolique à 6% de sublimé et d'une solution alcoolique à 5% d'iode. On détermine la quantité d'iode non fixée après quatre heures de repos dans l'ombre. Pour cela, on ajoute 10 centimètres cubes d'une solution d'iodure de potassium à 1/10° et 300 centimètres cubes d'eau. On titre par l'hyposulfite de soude N/10 en utilisant l'empois d'amidon comme indicateur.

On fait la même opération sur un témoin.

L'indice d'iode est donné par la formule :

$$\text{Indice d'iode} = \frac{(n' - n) \times 1{,}27}{P}$$

dans laquelle n' exprime le nombre de centimètres cubes de solution d'hyposulfite de soude N/10 utilisé pour l'essai avec le témoin ; n le nombre de centimètres cubes de la même solution utilisé au cours de l'essai envisagé et P = le poids de matière analysée.

Pour notre essai :

$$\text{Indice d'iode} = \frac{(70{,}7 - 58) \times 1{,}27}{0{,}120} = 134{,}408$$

Conclusions

Au cours de nos recherches, sur la composition chimique du Siegesbeckia orientalis LIN D.C., nous avons pu mettre en évidence la présence de ferments analogues à l'émulsine et à l'invertine.

L'étude des matières minérales nous a montré l'existence dans la plante des corps suivants : Fer, Manganèse, Magnésium, Calcium, Sodium, Potassium, Arsenic, Silice, Chlore, Acide sulfurique, Acide azotique. Le Fer se trouve dans la proportion de 0,61 *gr.* % (*exprimée en* $Fe^{1}O^{3}$). *La recherche quantitative concernant la silice nous donne le chiffre de* 6 *gr.* 435 %.

Il existe une petite quantité d'alcaloides qui sont décelables dans la solution chloroformique alcaline (traces indosables). d'une saponine glucosidique : la Darutine.

Le tableau suivant résume nos recherches en ce qui concerne les glucides :

Sucres réducteurs	:	+	Glucose	:	+
Pentoses, Hexoses	:	+	Lévulose	:	+
Cétoses	:	+	Galactose	:	—
Aldoses	:	+	Mannose	:	—
			Amidon	:	—
Gommes et matières pectiques				:	+

Les gommes et matières pectiques se trouvent dans la proportion de 4 *grammes* 65 % (*gommes* : 3,50 % *et matières pectiques* : 1,15 %).

Nous avons caractérisé les matières protidiques suivantes : Albumines, Globulines, Glutélines.

Quantité de matière albuminoide approximative : **0,06373 %**

Les acides organiques suivants existent dans la plante : *Acides tartrique, citrique et malique, Acides formique, acétique et butyrique.*

Nos recherches nous ont permis de mettre en évidence des matières tanniques qui présentent la réaction spécifique des tannins galliques.

La proportion est de 5 *grammes* 638 *de tanin pour* 100 *grammes de plante sèche.*

Lipides : *Extrait résultant de l'épuisement alcoolique* : **17,123 %** :

Insaponifiable.....	0,9612 %
Phytostérol.....	0,101 %
Acides gras.	1,205 %
Indice d'iode des acides gras..	134, 408 %

Vu, Strasbourg, le 4 février 1940.

Le Président du Jury,

R. SARTORY.

Vu et approuvé :

Strasbourg, le 4 février 1940,

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,

A. SARTORY.

Vu et permis d'imprimer :

Strasbourg, le 10 février 1940.

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université.

Pour le Recteur : *le Vice-Président du Conseil de l'Université,*
A. DANJON.

Notes Bibliographiques

(1) Auffray (L.) : La Darutine. Résumé des recherches faites sur *l'Herbe de Flacq* ou *Herbe grasse, Herbe divine, Guérit-vite* (*Siegesbeckia orientalis)*. Bull. Soc. Royale des Arts et des Sciences de l'Ile Maurice, 24 septembre 1885.

(2) Bazet : Thèse Doct. Pharm. Strasbourg 1938.

(3) Bertrand et Mallive : Bull. Soc. chim. France 1895.

(4) Bial : Biochemisches Zentralblatt. T. I, p. 64.

(5) Bourquelot et Hérissey : Journ. de Pharm. et de Chimie, 1898, 6e série, VII, p. 473. La matière gélatineuse (pectine) de la racine de gentiane.

(6) Bourquelot : Journ. de Pharm. et de Chim., 1906, t. XIV, p. 481.

(7) Braconnot : Annales de Chimie et de Physique (1831), 2e série, XLVII, p. 266. Mémoire sur les principes gélatineux des fruits.

(8) Brissemoret : Bull. Soc. Pharm. 1907.

(9) Charpentier de Cossigny : Moyens d'amélioration et de restauration à proposer au gouvernement et aux habitants des colonies, Paris 1802, t. I, p. 35 et 36.

(10) Charpentier (J.) : Le procédé biologique de caractérisation du galactose. Application à l'étude de la composition des pectines. Thèse de Doct. Pharm., Paris, 1924.

(11) Daruty de Grandpré (Dr Clément) : Plantes médicales de l'Ile Maurice et des pays intertropicaux, 1911. The Mauritius Stationery and printing Establishement, R. de Spréville and Co.

(12) Daruty de Grandpré (Dr Clément) : Sur les propriétés médicinales de quelques-unes de nos plantes indigènes. Bull. Soc. Médecine de l'Ile Maurice, 1911.

(13) Dekker : Die Gerbstoffe, Bot. Chem. Monographie der Tannide, 1913.

(14) Deniges : Précis de Chimie analytique, Paris, 1920.

(15) Deniges : Chimie analytique, Paris 1931.

(16) Dragendorff : Pharm. Zeitschr. F. Rupl. I, I.

(17) Dragendorff : Analyse chimique des végétaux, in Encyclopédie chimique, Paris, 1885.

(18) Dragendorff : Die qualitative und quantitative Analyse von Planzen und Pflanzentheilen, Gôtting, 1882

(19) Ehrlich (F.) : Chem. Zeit., 1917, XLI, p. 197.

(20) Fremy (E.) : Journal de Pharmacie et de Chimie, 1840, 2e série, XXVI, p. 368. Recherche sur la pectine et l'acide pectique.

(21) Graham (J.) : Catalogue of the plants growing in Bombay and its vivinity.

(22) Guillaume (A.) et Weil (Mme P.) : Revue scientifique, no 8, 15 Août 1938. Les matières pectiques.

(23) Hesse : Etude botanique, chimique et pharmacodynamique du Toddalia aculeata. Thèse Doct. Pharm. Strasbourg, 1930.

(24) Ikladiaus (E.) : Contribution à l'étude botanique et chimique de la Corme. Thèse Doct. Pharm. Strasbourg, 1939.

(25) Kovelmann : Recherches toxicologiques et chimiques sur le *Cnestis polyphylla*. Thèse Doct. Pharm., Strasbourg, 1929.

(26) Lobstein : Recherches biochimiques sur le Bacille tuberculeux. Thèse Doct. Sc. Strasbourg, 1922.

(27) Neumann : Biochem. Zeitschr., 1906. T. I.

(28) Pelouze (J.) : Annales de chimie et physique, LIV, p. 337.

(29) Pelouze (J.) : Annales de chimie et physique, XXXV, 3 ; mémoire sur le tanin.

(30) Proust : Annales de chimie, XXV, p. 225, An VI. Les principes tanniques.

(31) Rosenthaler : Zeitschrift fur analytische Chemie, 1905, p. 292.

(32) Rosenthaler : Nachweis Organ. Verbind, 1914.

(33) Rosenthaler : Nachweis Organ. Verbind. 1923.

(34) Rosenthaler : Grundzuge der chem. Pflanzenuntersuchung, Berlin, 1923.

(35) Rosenthaler : Grundzuge der chem. Pflanzenuntersuchung, Berlin, 1928.

(36) Schmidt : Ausfuhrliches Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, 1896, t. II, p. 542.

(37) Sidhom (A.) : Contribution à l'étude botanique et chimique du fruit du Néflier. Thèse Doct. Pharm. Strasbourg., 1939.

Table des Matières

INTRODUCTION..... 7
PLAN DU TRAVAIL..... 9
CHAPITRE I. — Historique..... 10
CHAPITRE II. — Essais préliminaires. Recherches des ferments. Etude des matières minérales..... 16
CHAPITRE III. — Alcaloïdes et glucosides..... 22
CHAPITRE IV. — Etude des glucides..... 29
CHAPITRE V. — Etude des protides..... 39
CHAPITRE VI. — Etude des acides organiques..... 44
CHAPITRE VII. — Etude des tanins..... 51
CHAPITRE VIII. — Etude des lipides..... 56
CONCLUSIONS..... 61
NOTES BIBLIOGRAPHIQUES..... 63

IMPRIMERIE GÉNÉRALE
J. DE BUSSAC
2, Cours Sablon,
Clermont-Ferrand
—
1940